# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003392

International filing date: 01 March 2005 (01.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-056629

Filing date: 01 March 2004 (01.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



10.3.2005



## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2004年 3月 1日

出 願 番 号 Application Number:

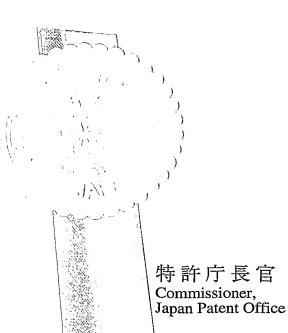
特願2004-056629

[ST. 10/C]:

[JP2004-056629]

出 願 人 Applicant(s):

東京エレクトロン株式会社



2005年 2月15日

i) (1)



殿

ページ: 1/E

【書類名】 特許願 【整理番号】 JP032433 【あて先】 特許庁長官 【国際特許分類】

H01L 21/027 【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレ

クトロン株式会社内 【氏名】 芦垣 繁雄

【発明者】

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 【住所又は居所】 東京エレ

クトロン株式会社内

【氏名】 加藤 良裕

【発明者】

東京都港区赤坂五丁目3番6号 【住所又は居所】 TBS放送センター 東京エレ

クトロン株式会社内

【氏名】 廣田 良浩

【発明者】

東京都港区赤坂五丁目3番6号 【住所又は居所】 TBS放送センター 東京エレ

クトロン株式会社内

【氏名】 村木 雄介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレ

クトロン株式会社内

川崎 哲 【氏名】

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター 東京エレ

クトロン株式会社内

【氏名】 志村 悟

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099944

【弁理士】

【氏名又は名称】 高山 宏志 【電話番号】 045-477-3234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062617 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9606708



#### 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

基板に形成されたSi-C系膜上のレジスト膜を剥離するにあたり、剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜の剥離方法。

#### 【請求項2】

前記Si-C系膜は、反射防止機能およびハードマスク機能を有することを特徴とする 請求項1に記載のレジスト膜の剥離方法。

#### 【請求項3】

基板に形成されたエッチング対象膜の上に、反射防止機能およびハードマスク機能を有するSi-C系膜と、レジスト膜とを順次形成した後、前記レジスト膜をマスクとして前記Si-C系膜をエッチングする工程、および前記レジスト膜および前記Si-C系膜をマスクとして前記エッチング対象膜をエッチングする工程を順次実施する際に、これら工程の前後のいずれかのタイミングで前記レジスト膜を剥離するにあたり、剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜の剥離方法。

#### 【請求項4】

前記剥離剤を構成する有機溶剤は、シンナーであることを特徴とする請求項1から請求 項3のいずれか1項に記載のレジスト膜の剥離方法。

#### 【請求項5】

前記剥離剤を構成する有機溶剤は、アセトン系のシンナーであることを特徴とする請求 項4に記載のレジスト膜の剥離方法。

#### 【請求項6】

前記基板を回転させながら、前記レジスト膜に剥離剤を供給することによりレジスト膜を剥離することを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のレジスト膜の剥離方法。

#### 【請求項7】

前記剥離剤に前記基板を浸漬することにより前記レジスト膜を剥離することを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のレジスト膜の剥離方法。

#### 【請求項8】

基板に形成されたSi-C系膜上のレジスト膜を剥離して再度レジスト膜を形成するレジスト膜のリワーク方法であって、レジスト膜を剥離する際の剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜のリワーク方法。

#### 【請求項9】

前記Si-C系膜は、反射防止機能およびハードマスク機能を有することを特徴とする請求項8に記載のレジスト膜のリワーク方法。

## 【請求項10】

基板上に形成されたエッチング対象膜の上に、反射防止機能およびハードマスク機能を有するSi-C系膜と、レジスト膜とを順次形成した後、前記レジスト膜をマスクとして前記Si-C系膜をエッチングするに先だって、前記レジスト膜を剥離して、再度レジスト膜を形成するレジスト膜のリワーク方法であって、レジスト膜を剥離する際の剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜のリワーク方法。

#### 【請求項11】

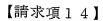
前記剥離剤を構成する有機溶剤は、シンナーであることを特徴とする請求項8から請求項10のいずれか1項に記載のレジスト膜のリワーク方法。

## 【請求項12】

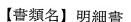
前記剥離剤を構成する有機溶剤は、アセトン系のシンナーであることを特徴とする請求 項11に記載のレジスト膜のリワーク方法。

#### 【請求項13】

前記基板を回転させながら、前記レジスト膜に剥離剤を供給することによりレジスト膜 を剥離することを特徴とする請求項8から請求項12のいずれか1項に記載のレジスト膜 のリワーク方法。



前記剥離剤に前記基板を浸漬することにより前記レジスト膜を剥離することを特徴とする請求項8から請求項12のいずれか1項に記載のレジスト膜のリワーク方法。



【発明の名称】 レジスト膜の剥離方法およびリワーク方法

## 【技術分野】

[0001]

本発明は、Si-C系膜の上に形成されたレジスト膜の剥離方法およびリワーク方法に関する。

## 【背景技術】

[0002]

極最近のCMOSデバイス形成においては、一層の微細化を進めるため、エッチングに用いられる反射防止膜とフォトレジスト膜の薄膜化が求められている。また、高開口率の露光装置を使う場合には、フォトレジスト膜の薄膜化がより重要となる。一方、フォトレジスト膜の薄膜化によって、正確なエッチングが困難になるという問題があり、これはトランジスターゲート長の微細化においてレジストトリミング技術を使う場合などに懸念されるものである。この問題を解決するために、フォトレジスト膜/反射防止膜(ARC:Anti Reflective Coating)の下にハードマスクを導入する手法等を用いて、エッチング時のパターン転写/解像度の改善を図っている。

## [0003]

しかしながら、従来のARCの下にハードマスクを導入する手法では、反射防止機能が必ずしも十分ではない。また、解像度やリソグラフィープロセス許容量も十分とはいえず、65nmCMOSのパターニングに対応する最近のArF(波長193nm)を用いたフォトリソグラフィープロセスでは十分な解像度が得られないという問題がある。

#### [0004]

#### [0005]

このような多層構造のSi-C系膜を用いたエッチングプロセスにおいては、基板に形成された所定の下地膜の上にこのSi-C系膜を形成し、さらにその上にフォトレジスト膜を形成した後、フォトレジスト膜をマスクとしてSi-C系の多層膜をエッチングし、さらにフォトレジスト膜およびSi-C系膜をマスクとして下地膜をエッチングするが、実際のプロセスにおいては、形成したフォトレジストパターン形状が所望のものではない場合に、従前のフォトレジスト膜を剥離して再度フォトレジストパターン膜を形成する、いわゆるリワークプロセス等、フォトレジスト膜を剥離するプロセスが適宜必要となる。このようなフォトレジスト膜剥離プロセスには、従来から一般的に、硫酸+過酸化水素水が多用されている(例えば、特許文献 2、3)。

【特許文献1】米国特許第6316167号明細書

【特許文献2】特開平5-21334号公報

【特許文献3】特開平6-291091号公報

【非特許文献1】K.Babichら,IEDM Tech,dig.,P669,2003

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

しかしながら、本発明者らの実験によれば、上述の反射防止機能とハードマスク機能を 兼備したSi-С系膜上のフォトレジスト膜を硫酸+過酸化水素水で除去しようとすると 、下地のSi-С系膜がダメージを受け、リワークした後にフォトレジストの剥離やパタ ーン倒れ等が生じるという新たな問題が生じることが判明した。

#### [0007]



本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、Si-C系膜、特に反射防止機能とハードマスク機能を兼備したSi-C系膜の上に形成されたレジスト膜を下地のSi-C系膜にダメージを与えることなく剥離することができるレジストの剥離方法およびリワーク方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## [0008]

上記課題を解決するために、本発明の第1の観点では、基板に形成されたSi-C系膜上のレジスト膜を剥離するにあたり、剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜の剥離方法を提供する。

## [0009]

本発明の第2の観点では、基板に形成されたエッチング対象膜の上に、反射防止機能およびハードマスク機能を有するSi-С系膜と、レジスト膜とを順次形成した後、前記レジスト膜をマスクとして前記Si-С系膜をエッチングする工程、および前記レジスト膜および前記Si-C系膜をマスクとして前記エッチング対象膜をエッチングする工程を順次実施する際に、これら工程の前後のいずれかのタイミングで前記レジスト膜を剥離するにあたり、剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜の剥離方法を提供する。

## [0010]

本発明の第3の観点では、基板に形成されたSi-C系膜上のレジスト膜を剥離して再度レジスト膜を形成するレジスト膜のリワーク方法であって、レジスト膜を剥離する際の剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜のリワーク方法を提供する。

#### [0011]

本発明の第4の観点では、基板上に形成されたエッチング対象膜の上に、反射防止機能およびハードマスク機能を有するSi-C系膜と、レジスト膜とを順次形成した後、前記レジスト膜をマスクとして前記Si-C系膜をエッチングするに先だって、前記レジスト膜を剥離して再度レジスト膜を形成するレジスト膜のリワーク方法であって、レジスト膜を剥離する際の剥離剤として有機溶剤を用いることを特徴とするレジスト膜のリワーク方法を提供する。

#### $[0\ 0\ 1\ 2]$

上記第1および第3の観点において、前記Si-C系膜は、反射防止機能およびハードマスク機能を有するものであることが好ましい。

#### [0013]

また、上記いずれの観点においても、前記剥離剤を構成する有機溶剤としては、シンナーが好適であり、シンナーとしてはアセトン系のものが例示される。また、レジスト膜を剥離する際には、前記基板を回転させながら、前記レジスト膜に剥離剤を供給することによりレジスト膜を剥離する方法や、前記剥離剤に前記基板を浸漬することによりレジスト膜を剥離する方法を採用することができる。

#### 【発明の効果】

#### [0014]

上述したように、レジストの剥離剤として、従来多用されていた硫酸+過酸化水素水を用いると、下地のSi-C系膜にダメージを与えることが判明したが、本発明者らがさらに検討を続けた結果、レジストの剥離剤として有機溶剤を用いることにより、このような問題が解消可能なことを見出した。すなわち、本発明によれば、Si-C系膜にダメージを与えずに、レジスト膜を十分に剥離可能であり、リワーク後のレジスト膜の剥離やパターン倒れを有効に防止することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0015]

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について具体的に説明する。

図1は本発明に係るレジスト膜の剥離方法の一実施形態が適用されるプロセスを説明するための断面図である。



## [0016]

まず、半導体基板(半導体ウエハ) 1 に形成されたエッチング対象膜 2 、例えば酸化膜(TEOSや熱酸化膜)の上に、反射防止機能およびハードマスク機能を有するS i -C 系膜 3 を形成し、その上にフォトレジスト膜 4 を形成する(図 1 の(a))。

## [0017]

## [0018]

一方、このSi-C系膜3は無機膜であるから、フォトレジスト膜4に対して高い選択比でエッチングすることができる。また、エッチング対象膜2である酸化膜等に対しても高い選択比が得られる。したがって、優れたハードマスク機能を有する。

## [0019]

次いで、フォトリソグラフィー工程によりフォトレジスト膜4のパターニングを行う(図1の(b))。すなわち、フォトレジスト膜4としてArFレジストを用い、波長193nmのArFレーザーにより露光し、現像して所定パターンを形成する。

#### [0020]

その後、フォトレジスト膜 4 をマスクとして S i - C 系膜 3 をエッチングし(図 1 の( c ))、さらにフォトレジスト膜 4 および S i - C 系膜 3 をエッチングする(図 1 の( d ))。

#### [0021]

次に、本発明に係るレジスト剥離方法の一実施形態について説明する。

以上のプロセスにおいて、各工程の前後のいずれかのタイミングでフォトレジスト膜を剥離する場合がある。典型例としては、図1の(b)のレジストパターンを形成した状態において、パターンの形状が所望のものではない場合等に、従前のフォトレジスト膜を剥離して再度フォトレジスト膜を形成するリワークプロセスがあり、このプロセスは高精度のデバイスを製造する上で極めて重要である。図1の(a)の状態でフォトレジスト膜4の塗布状態が不十分である場合に、リワークプロセスを行う場合もある。

#### [0022]

本実施形態においては、剥離剤として有機溶剤を用いてSi-C系膜3の上のフォトレジスト膜4を剥離する。リワークを行う場合には、図2の(a)に示すように、剥離剤として有機溶剤を用いてSi-C系膜3の上の従前のフォトレジスト膜4を剥離した後、図2の(b)に示すように、再度フォトレジスト膜4′を形成し、その後、図2の(c)に示すように、フォトリングラフィーによりパターン形成を行う。

#### [0023]

剥離剤として、従来多用されている硫酸+過酸化水素水を用いる場合には、Si-C系膜3が酸化によるダメージを受け、リワーク後のレジストパターンにパターン倒れやレジスト膜剥がれが生じるが、本実施形態では、剥離剤として有機溶剤を用いるので、有機材



料であるフォトレジスト膜4は十分に除去されるが、無機材料であるSi-C系膜3は影響を受けず表面のダメージが生じない。したがって、リワークプロセスにより、再度フォトレジスト膜4′を形成し、パターン形成を行った後に、下地のダメージに起因するパターン倒れやレジスト膜剥離が生じ難い。

## [0024]

剥離剤として使用する有機溶剤は特に限定されるものではなく、使用するフォトレジスト膜4の材料によって適切なものを選択すればよい。有機溶剤の中ではシンナーが好適であり、アセトン系のシンナーが例示される。具体例としては、PGME(プリペリングリコールモノメチルエーテル)やPGMEA(プリペリングリコールモノエチルエーテルアセート)が挙げられる。

## [0025]

フォトレジスト膜4を剥離剤により剥離する際の具体的手法は特に限定されないが、フォトレジスト膜4が形成された半導体ウエハ1を回転させながら、レジスト膜に剥離剤である有機溶剤を吐出して剥離する方法が有効である。

## [0026]

具体的には、図3に示すように、カップ11と、カップ11内に半導体ウエハ1を水平に吸着保持するスピンチャック12と、スピンチャック12を回転させるモーター13と、スピンチャック12の上方に設けられた剥離剤である有機溶剤を吐出するためのノズル14とを有する塗布装置10を用いて半導体ウエハ1上のフォトレジスト膜4の剥離を行う。フォトレジスト膜4の剥離に際しては、図示するように、半導体ウエハ1をスピンチャック12に吸着させ、モーター13によりスピンチャック12に吸着された半導体ウエハ1を回転させつつ、ノズル14から有機溶剤5を吐出する。これによりフォトレジスト膜4の全面に有機溶剤5が塗布され、フォトレジスト膜4が溶解・剥離される。もちろん、有機溶剤が貯留された槽にフォトレジスト膜4が形成された半導体ウエハ1を浸漬する等の他の方法でもよい。

## [0027]

次に、本発明の効果を確認した実験について説明する。

#### [0028]

フォトレジスト膜の剥離は、有機溶剤としてアセトン系シンナーであるPGMEおよびPGMEA(東京応化社製 OK82)を用いて行った。具体的には、図3に示すような装置を用い、回転数: $1000\sim1500$ rpm、塗布時間: $20\sim30$ 秒で上記溶剤を半導体ウエハに塗布することによりフォトレジストの剥離を行った。比較のため、従来から多用されている硫酸+過酸化水素水を用いてもフォトレジスト膜を剥離した。この際の剥離条件は、 $H_2SO_4:H_2O_2=1:12$ で120℃の水溶液にフォトレジスト膜を形成した半導体ウエハを10分浸漬とした。

#### [0029]

このようにしてフォトレジストを剥離した後のSi-C系膜の表面の組成および接触角を、成膜まま(as-depo)の状態と比較した。その結果を図4に示す。図4に示すように、硫酸+過酸化水素水を用いた場合には、as-depo状態と比較して、O/Si比の値が高くなり、また接触角が小さくなるように大きく変化しており、著しく酸化が進み、親水性となっていることがわかる。すなわち、Si-C系膜の表面が剥離液によりダメージを受けている。これに対して、有機溶剤であるシンナーでフォトレジストを剥離した場合には、C/Si比、O/Si比および接触角ともas-depo状態からほとんど変化しておらず、Si-C系膜の表面がほとんど剥離液によりダメージを受けていないことがわかる。



次に、as-depo状態のSi-C系膜、および上記のようにそれぞれシンナーおよ び硫酸+過酸化水素水でフォトレジストを剥離した後のSiーC系膜についてXPS(X 線光電子分光法)により深さ方向の組成分析を行った。その結果を図5~7に示す。なお 、Si-C系膜にはHが含まれているが、XPS分析法ではHは検出できないため、これ らの図ではH以外のSi、C、〇の合計を100%として各深さにおける原子濃度(%) で示している。

## [0031]

これらの図に示すように、シンナーでフォトレジストを剥離した場合には、深さ方向の 組成はほとんど変化がないのに対し、硫酸+過酸化水素水でフォトレジストを剥離した場 合には、膜全体に亘って酸化が進んでいることが判明した。

## [0032]

次に、このように硫酸+過酸化水素水を用いてリワークを行った場合およびシンナーを 用いてリワークを行った場合のパターン状態をリワーク前と比較した。その際のこれらの SEM写真を図8に示す。硫酸+過酸化水素水を用いてリワークを行った場合には、下地 のSi-C系膜がダメージを受けていることに起因して、特にisoのパターンが細くな っている傾向にあった。また、レジスト剥がれやパターン倒れも見られた。これに対して 、シンナーを用いてリワークを行った場合には、パターンの状態はリワーク前と変わらず 良好であった。

#### [0033]

なお、本発明は上記実施の形態に限定されることなく、種々変形可能である。例えば、 上記実施の形態では、反射防止機能およびハードマスク機能を有するSi-C系膜の上の レジスト剥離について示したが、これに限らずその他のSi-C系膜の上のレジスト剥離 にも適用可能である。また、主にリワークの際のレジスト剥離について示したが、他のタ イミングでのレジスト剥離にも適用可能である。さらに、フォトレジストを剥離する場合 について示したが、他のレジストを剥離する場合にも適用可能である。さらにまた、エッ チング対象膜として酸化膜を例示したが、ポリシリコン等、他の膜であってもよい。

## 【産業上の利用可能性】

#### [0034]

本発明によれば、解像度やリソグラフィープロセス許容量を飛躍的に向上させ得る、反 射防止機能およびハードマスク機能を有するSi-C系膜を用いたプロセスを有効に実現 することができ、産業上の利用価値が高い。

## 【図面の簡単な説明】

#### [0035]

- 【図1】本発明に係るレジスト膜の剥離方法の一実施形態が適用されるプロセスを説 明するための断面図。
  - 【図2】本発明の一実施形態であるリワークプロセスを説明するための断面図。
  - 【図3】本発明のフォトレジスト膜の剥離に適用される装置を模式的に示す断面図。
- 【図4】シンナーおよび硫酸+過酸化水素水でフォトレジストを剥離した後のSi-C系膜の表面の組成および接触角を、成膜まま(as-depo)の状態と比較して 示す図。
- 【図5】 a s d e p o 状態のS i C 系膜の深さ方向のXPSプロファイルを示す 図。
- 【図6】フォトレジストをシンナーで剥離した後のSi-C系膜の深さ方向のXPS プロファイルを示す図。
- 【図7】フォトレジストを硫酸+過酸化水素水で剥離した後のSiーC系膜の深さ方 向のXPSプロファイルを示す図。
- 【図8】リワーク前のフォトレジストパターン、硫酸+過酸化水素水を用いてリワー クを行った場合のフォトレジストパターン、およびシンナーを用いてリワークを行っ た場合のフォトレジストパターンのSEM写真。

## 【符号の説明】

[0036]

1 ……半導体基板 (半導体ウエハ)

2 ……エッチング対象膜

3 ······S i − C 系膜

4……フォトレジスト膜

5 ……有機溶剤

10 ……塗布装置

11……カップ

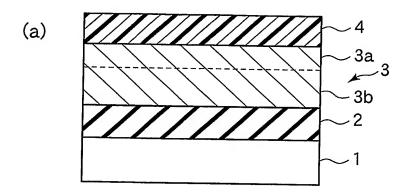
12……スピンチャック

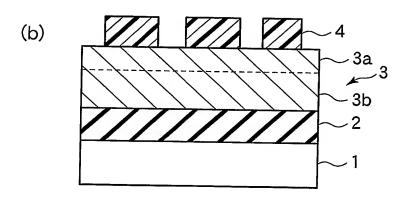
13 ……モーター

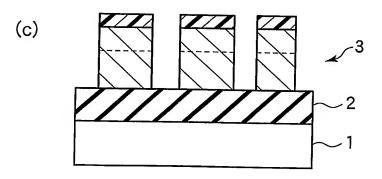
14……ノズル

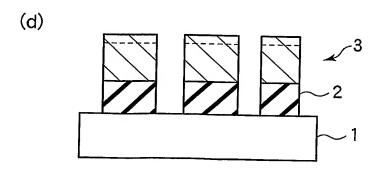


【書類名】図面 【図1】

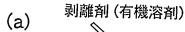


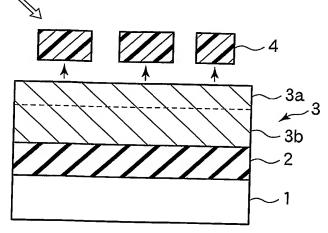


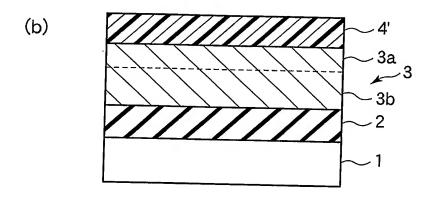


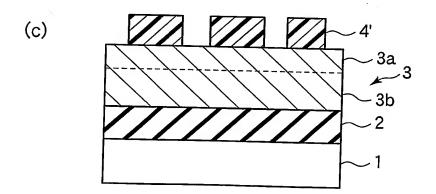




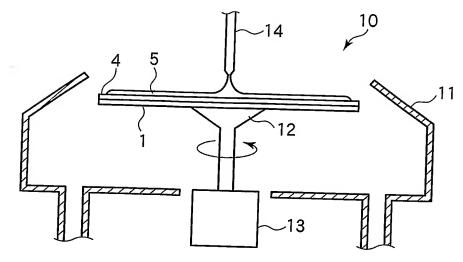




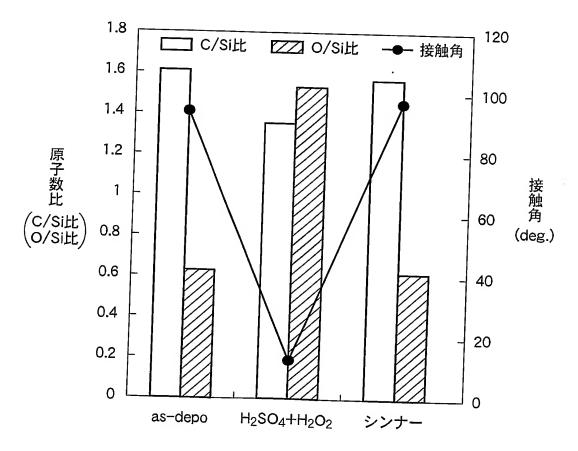




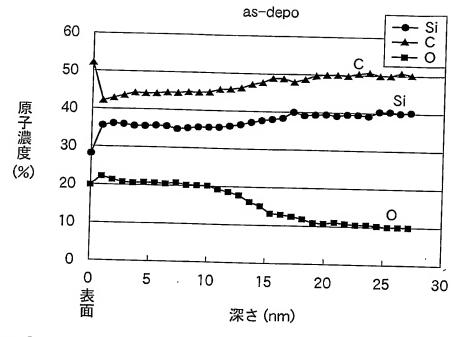




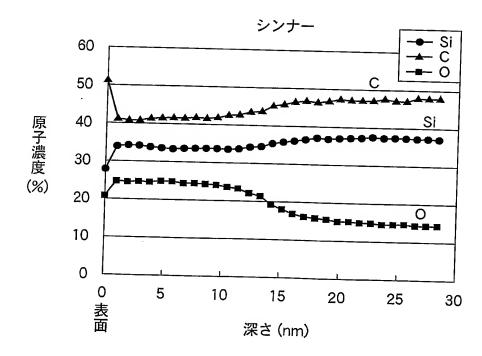
【図4】



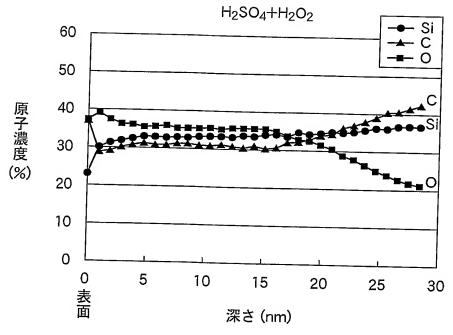




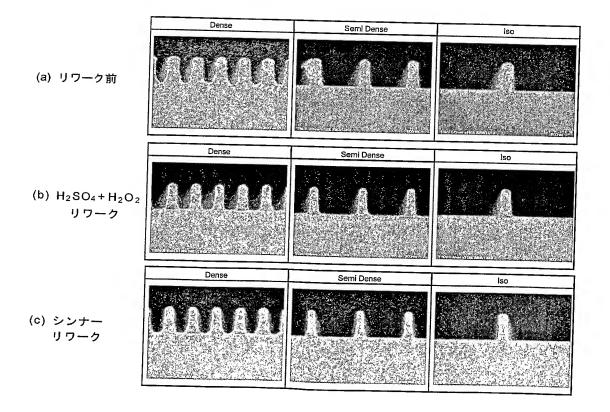
【図6】



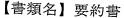
【図7】



【図8】



ページ: 1/E



【要約】

【課題】Si-C系膜、特に反射防止機能とハードマスク機能を兼備したSi-C系膜の上に形成されたレジスト膜を下地のSi-C系膜にダメージを与えることなく剥離することができるレジスト膜の剥離方法およびリワーク方法を提供すること。

【解決手段】基板1上に形成されたエッチング対象膜2の上に、反射防止機能およびハードマスク機能を有するSi-C系膜3と、フォトレジスト膜4とを順次形成した後、フォトレジスト膜4をマスクとしてSi-C系膜3をエッチングするに先だって、フォトレジスト膜4を有機溶剤で剥離して再度レジスト膜4′を形成する。

【選択図】図2

ページ: 1/E

# 認定・付加情報

特許出願の番号

特願2004-056629

受付番号

5 0 4 0 0 3 3 4 3 0 9

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成16年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月 1日

特願2004-056629

出願人履歴情報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

2003年 4月 2日 住所変更 東京都港区赤坂五丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社